

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-508342

(43)公表日 平成10年(1998) 8月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10
A 4 1 D 13/10		A 4 1 D 13/10
19/00		19/00
D 0 1 F 6/90	3 0 1	D 0 1 F 6/90
6/92	3 0 1	6/92
		A
		3 0 1
		3 0 1 M
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平7-529718  
 (86)(22)出願日 平成7年(1995)5月11日  
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)11月14日  
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 0 5 7 7 8  
 (87)国際公開番号 W O 9 5 / 3 1 5 9 3  
 (87)国際公開日 平成7年(1995)11月23日  
 (31)優先権主張番号 0 8 / 2 4 3 , 3 4 4  
 (32)優先日 1994年5月16日  
 (33)優先権主張国 米国 (U S )

(71)出願人 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08876,  
 サマーヴィル, ルート 202-206 ノース  
 (番地なし)  
 (72)発明者 サンダー, ロバート・ビー  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07010,  
 クリフサイド・パーク, ウィンストン・ド  
 ライブ 200  
 (72)発明者 カーター, ミッチェル・シー  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07940,  
 マディソン, マディソン・アベニュー  
 17, ナンバー 43  
 (74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 充填剤入り切断抵抗性繊維

## (57)【要約】

繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約3より大を有する硬質の充填剤とより切断抵抗性の改良された繊維が製造される。充填剤は、約0.05重量%~約20重量%の量含まれる。好ましい実施態様において、繊維形成ポリマーは、ポリ(エチレンテレフタレート)、または、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含む液晶ポリエステルである。好ましい充填剤としては、タングステンおよびアルミナが挙げられる。

## 【特許請求の範囲】

1. 繊維形成ポリマーと、繊維に均一に分布した硬質充填剤とを含み、前記充填剤が、モースの硬度値約3より大を有し、前記充填剤が、約0.05重量%～約20重量%の量存在し、前記繊維が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して切断抵抗性が改良されている切断抵抗性繊維。
2. 前記繊維の切断抵抗性が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約10%改良されている、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
3. 前記硬質充填剤が、モースの硬度値約5より大を有する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
4. 前記硬質充填剤が、約0.01体積%～約3体積%の量存在する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
5. 前記硬質充填剤が、約0.03体積%～約1.5体積%の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
6. 前記硬質充填剤が、約0.05体積%～約1体積%の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
7. 前記硬質充填剤が、平均径約20ミクロン以下を有する粉末、平均長さ約20ミクロン以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
8. 前記硬質充填剤が、平均径約0.05～約5ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05～約5ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
9. 前記硬質充填剤が、平均径約0.2～約2ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2～約2ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
10. 前記硬質充填剤が、約0.01体積%～約3体積%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約20ミクロン以下を有する粉末、平均長さ約20ミクロン以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、

請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

11. 前記硬質充填剤が、約0.03体積%～約1.5体積%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約0.05～約5ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05～約5ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

12. 前記硬質充填剤が、約0.05体積%～約1体積%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約0.2～約2ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2～約2ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

13. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

14. 前記硬質充填剤が、鉄、ニッケル、ステンレススチール、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第13項に記載の切断抵抗性繊維。

15. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

16. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

17. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

18. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

19. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル

、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ジヒドロキシナ

フタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸からなる群より選択されるモノマー類より誘導される1種以上のモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

20. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第19項に記載の切断抵抗性繊維。

21. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第19項に記載の切断抵抗性繊維。

22. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第12項に記載の切断抵抗性繊維。

23. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含む、請求の範囲第22項に記載の切断抵抗性繊維。

24. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、ニッケル、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第23項に記載の切断抵抗性繊維。

25. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタングステンである、請求の範囲第24項に記載の切断抵抗性繊維。

26. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第23項に記載の切断抵抗性繊維。

27. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第26項に記載の切断抵抗性繊維。

28. 前記繊維形成ポリマーが、熔融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

29. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリ

アミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される熔融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

30. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される半結晶ポリマーである、請求の範囲第12項に記載の切断抵抗性繊維。

31. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

32. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

33. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

34. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、ニッケル、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

35. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第34項に記載の切断抵抗性繊維。

36. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライ

ド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

37. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

38. 前記繊維が、約1～約50 dpfの範囲のデニールを有する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

39. 前記繊維が、モノフィラメントである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

40. 請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維と、強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

41. 前記強化無機繊維が、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される、請求の範囲第40項に記載の複合ヤーン。

42. 請求の範囲第11項に記載の切断抵抗性繊維と、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

43. 切断抵抗性の布帛を製造する方法であって、

(a) 繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約3より大を有する硬質充填剤約0.05重量%～約20重量%との均一なブレンドを調製し；

(b) 前記均一なブレンドを繊維またはヤーンに紡糸し；

(c) 前記硬質充填剤を含まない前記繊維形成ポリマーより製造した同布帛と比較して切断抵抗性が改良され、場合によっては、他の熱可塑性繊維またはセラミック、金属およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維を含む布帛に、前記繊維またはヤーンを2次加工する；

各工程を含む方法。

44. 前記均一なブレンドが、平均径約0.05ミクロン～約5ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05ミクロン～約5ミクロンの範囲を有する細

長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約0.

03体積%～約1.5体積%を含む、請求の範囲第43項に記載の方法。

45. 前記均一なブレンドが、平均径約0.2ミクロン～約2ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2ミクロン～約2ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約0.05体積%～約1体積%を含み、前記布帛の切断抵抗性が、前記硬質充填剤を含まな

いで製造される同布帛の切断抵抗性と比較して少なくとも約10%改良されている、請求の範囲第43項に記載の方法。

46. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

47. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第44項に記載の方法。

48. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

49. 前記繊維形成ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とから誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第45項に記載の方法。

50. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第49項に記載の方法。

51. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、タングステンおよびニッケルからなる群より選択される、請求の範囲第50項に記載の方法。

52. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタングステンである、請求の範囲第51項に記載の方法。

53. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第49項に記載の方法。

54. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（アルキレンテレフタレート）類、ポリ（アルキレンナフタレート）類、ポリ（アリーレンスルフィド）類、脂肪族ポリアミド類、脂肪族－芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される熔融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

55. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）、ナイロン－6およびナイロン－66からなる群より選択される熔融加工可能な半結晶ポリマーである、請求の範囲第45項に記載の方法。

56. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（エチレンテレフタレート）である、請求の範囲第55項に記載の方法。

57. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第56項に記載の方法。

58. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第57項に記載の方法。

59. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第56項に記載の方法。

60. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第59項に記載の方法。

61. 請求の範囲第43項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

62. 請求の範囲第52項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

63. 請求の範囲第58項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。



## 【発明の詳細な説明】

## 充填剤入り切断抵抗性繊維

発明の分野

本発明は、改良された切断抵抗性を有する充填剤入り繊維に関する。

発明の背景

少量の粒状二酸化チタンは、艶消剤としてポリエステル繊維に使用することができる。また、少量のコロイド状二酸化ケイ素も、ポリエステル繊維に使用され、これは、光沢を改良するために使用される。磁性物質は、磁性繊維を得るために、繊維に配合されている。例としては：日本国特許出願公開No. 55/098909(1980)にあるように、熱可塑性繊維におけるコバルト／希土類元素金属間化合物；日本国特許出願公開No. 3-130413(1991)に記載されている心鞘繊維におけるコバルト／希土類元素金属間化合物またはストロンチウムフェライト；および、ポーランド特許No. 251,452およびK. Turek et al., J. Magn. Magn. Mater. (1990), 83(1-3), pp. 279-280に記載されている熱可塑性ポリマー類における磁性物質が挙げられる。

手袋に保護性を付与するために、手袋の製造に金属を含ませた種々多様な手袋が製造されている。例えば、米国特許Nos. 2,328,105および3,185,751は、適当な多孔質物質製のシートを微細に粉碎した重金属、例えば、鉛、バリウム、ビスマスまたはタングステンで処理することによるか、または、重金属粒子を含有するラテックスまたは分散液より製造することによって、可撓性のX線遮蔽手袋が製造されることを教示している。米国特許No. 5,020,161によって示されているように、腐食性液体に対しての保護性を付与された手袋は、金属フィルム層より製造される。

切断抵抗性手袋は、食肉包装業および自動車用途に使用して有益である。米国特許Nos. 4,004,295、4,384,449および4,470,251ならびにEP 458,343によって示されているように、切断抵抗性を付与された手袋は、可撓性の金属線を含むかまたは高引っ張り強さの繊維からなるヤーンより製造されている。

可撓性の金属線を含むヤーンより製造される手袋の欠点は、手が疲れ、生産性が低下することと傷を負いやすくなることである。さらに、摩耗および屈曲が拡

大すると、線が疲労および破断し、手を傷つけ、手に擦過傷を負わせることである。また、線は、洗濯した手袋を高温で乾燥する時、冷却用放熱子として機能し、これは、その他のヤーン繊維の引っ張り強さを低下させ、それによって、手袋の保護性および手袋の寿命を低下させることである。

切断抵抗性保護服飾品においては、可撓性が改良され、洗濯が容易であることが望ましい。したがって、日常的に洗濯する時、その性質を保持し、かつ、屈曲疲労に抵抗する、可撓性で、引っ張り強さが高く、切断抵抗性である繊維に対する需要が存在する。このような繊維は、保護服飾品、特に、高可撓性切断抵抗性の手袋を製造するために使用するのに有利である。

#### 発明の概要

切断抵抗性繊維は、硬質充填剤を繊維に均一に分布させることによって繊維形成ポリマーより製造される。硬質充填剤は、モースの硬度値約 3 より大を有し、約 0.05 重量%～約 20 重量%の量存在する。この繊維は、硬質充填剤を含まない同繊維と比較して切断抵抗性が改良される。切断抵抗性布帛を製造する方法もまた教示する。この方法においては、繊維形成ポリマーとモースの硬度値約 3 より大を有する硬質充填剤約 0.05 重量%～約 20 重量%との均一なブレンドが製造される。この均一なブレンドは、繊維またはヤーンに紡糸され、ついで、これは、硬質充填剤を含まない同繊維形成ポリマーより製造される布帛と比較して切断抵抗性の改良された布帛に 2 次加工される。切断抵抗性布帛は、場合によっては、その他の高分子繊維および／または強化無機繊維、例えば、セラミック、金属またはガラスを含んでもよい。

#### 発明の詳細な説明

上記したように、保護服飾品の製造に有用な可撓性の切断抵抗性繊維は、硬質充填剤が繊維に含まれる時に製造することができる。繊維は、いずれの繊維形成ポリマーより製造することもでき、繊維を製造するのに使用される通常のいずれの方法によっても製造することができる。ポリマーは、好ましくは、熔融加工可能であり、いずれの場合にも、切断抵抗性の繊維が、典型的には、熔融紡糸によって製造される。熔融物で繊維に紡糸することのできないポリマー類については、湿式紡糸および乾式紡糸も、また、切断抵抗性を改良された繊維を製造するた

め

に使用することができる。非晶質ポリマー類、半結晶ポリマー類および液晶ポリマー類は、全て、本発明において使用することができる。これらのうち、半結晶および液晶ポリマー類が好ましい。

本発明の1つの好ましい実施態様において、繊維形成ポリマーは、アイソトロピック半結晶ポリマーである。好ましくは、半結晶ポリマーは、熔融加工可能であり；すなわち、それは、有意に分解することなく、熔融相でポリマーを繊維に紡糸することを可能とする温度範囲で熔融する。極めて有用な半結晶ポリマー類としては、ポリ（アルキレンテレフタレート）類、ポリ（アルキレンナフタレート）類、ポリ（アリーレンスルフィド）類、脂肪族および脂肪族-芳香族ポリアミド類、ならびに、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とより誘導されるモノマー単位を含むポリエステル類が挙げられる。具体的な半結晶ポリマー類の例としては、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）が挙げられ、1,4-シクロヘキサンジメタノールは、シスおよびトランス異性体の混合物であり、ナイロン-6およびナイロン-66も挙げられる。好ましい半結晶アイソトロピックポリマーは、ポリ（エチレンテレフタレート）である。熔融物で加工することのできないアイソトロピックポリマー類、例えば、レーヨンも、また、使用することができ、これは、典型的には、溶剤としてアセトンを使用して乾式紡糸され、ポリ〔2,2'-(*m*-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール〕は、一般に、ポリベンズイミダゾールと称され、これは、典型的には、溶剤としてN,N'-ジメチルアセトアミドを使用して湿式紡糸される。非晶質非結晶アイソトロピックポリマー類、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸およびビスフェノールA（ポリアリーレート）のコポリマーも、また、充填剤入りとすることができ、本発明で使用される。

もう1つの好ましい実施態様において、繊維は、液晶ポリマー（LCP）より製造される。LCPは、極めて高い引っ張り強さおよび／またはモジュラスを有

する繊維を与える。液晶ポリマーは、熔融物で加工可能（すなわち、サーモトロピック）であり、この場合には、熔融紡糸が繊維を製造する好ましい方法である。

しかし、熔融物で加工することのできないポリマーもまた使用することができる。かくして、溶液中で液晶挙動を示すポリマー類は、硬質充填剤とブレンドされ、ついで、本発明に従い湿式または乾式紡糸されて切断抵抗性繊維を生成する。例えば、p-フェニレンジアミンとテレフタル酸とから製造される芳香族ポリアミド（例えば、商標KEVLAR<sup>®</sup>の下に市販されているポリマー類）は、硬質充填剤が溶剤中で反応しないかまたは溶剤に溶解されない限り、充填剤入りとされ、湿式紡糸されて切断抵抗性繊維を生成する。

本発明に使用される好ましい液晶ポリマー類（LCP）は、熱可塑性LCPである。これらサーモトロピックLCPとしては、芳香族ポリエステル類、脂肪族-芳香族ポリエステル類、芳香族ポリ（エステルアミド）類、脂肪族-芳香族ポリ（エステルアミド）類、芳香族ポリ（エステルイミド）類、芳香族ポリ（エステルカーボネート）類、芳香族ポリアミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類およびポリ（アゾメチン）類が挙げられる。好ましいサーモトロピックLCPは、約360℃未満の温度で液晶熔融相を形成し、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸から誘導される1種以上のモノマー単位を含む芳香族ポリエステル類およびポリ（エステルアミド）類である。芳香族基のあるものは、重合条件下で反応しない置換基、例えば、1~4個の炭素原子を有する低級アルキル基、芳香族基、F、Cl、BrおよびIを含んでもよい。幾つかの典型的な芳香族ポリエステルの合成および構造は、米国特許Nos. 4,473,682; 4,522,974; 4,375,530; 4,318,841; 4,256,624; 4,161,470; 4,219,461; 4,083,829; 4,184,996; 4,279,803; 4,337,190; 4,355,134; 4,429,105; 4,393,191; および、4,421,908に教示されている。幾つかの典型的な芳

香族ポリ（エステルアミド）類の合成および構造は、米国特許Nos. 4,339,375; 4,355,132; 4,351,917; 4,330,457; 4,351,918;および、5,204,443に教示されている。芳香族液晶ポリエステル類およびポリ（エステルアミド）類は、Hoechst Celanese Corporationより商標VECTRA<sup>®</sup>の下に入手可能であり、その他の製造元よりも

入手可能である。

最も好ましい液晶ポリエステルは、米国特許No. 4,161,470に教示されているように、4-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とから誘導されるモノマー繰り返し単位を含む。好ましくは、4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位は、モル基準で、ポリマーの約15%～約85%を占め、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸より誘導されるモノマー単位は、モル基準で、ポリマーの約85%～約15%を占める。最も好ましくは、ポリマーは、モル基準で、4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位約73%と、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸より誘導されるモノマー単位約27%とを含む。このポリマーは、Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, North Carolinaよりの商標VECTRA<sup>®</sup>の下に繊維形態で入手可能である。

その他の好ましい液晶ポリエステル類またはポリ（エステルアミド）類は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とから誘導される上記モノマー単位、ならびに、以下のモノマー類：4,4'-ジヒドロキシビフェニル、テレフタル酸および4-アミノフェノールの1種以上から誘導されるモノマー単位を含む。これらモノマー単位を含む好ましいポリエステルは、米国特許No. 4,473,682に教示されているように、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4,4'-ビフェノールおよびテレフタル酸から誘導され、これらモノマー単位をモル比約60:4:18:18で含むポリマーが特に好ましい。

好ましいポリ（エステルアミド）は、米国特許No. 5,204,443に教示されているように、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェノールおよび4-アミノフェノールから誘導されるモ

ノマー単位を含み、極めて好ましい組成物は、これらモノマー単位をモル比約60 : 3.5 : 18.25 : 13.25 : 5で含む。

本発明の重要な態様は、可撓性、屈曲疲労抵抗性および切断抵抗性の繊維が切断抵抗性を付与する硬質物質を充填された適当なポリマーより製造されることを発見したことである。物質は、金属、例えば、元素状の金属または金属合金であってもよく、あるいは、非金属であってもよい。一般に、モースの硬度値約3以上

を有する充填剤であれば、いずれを使用してもよい。特に適当な充填剤は、モースの硬度値約4より大を有し、好ましくは、約5より大を有する。鉄、スチール、タングステンおよびニッケルが金属および金属合金の代表例であり、タングstenは、モースの値約6.5 ~ 7.5の範囲を有し、好ましい。非金属物質もまた有用である。これらとしては、金属酸化物類、例えば、酸化アルミニウム、金属カーバイド類、例えば、タングステンカーバイド、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、および、金属ボライド類が挙げられるが、これらに限定するものではない。その他のセラミック物質もまた使用することができる。二酸化チタンおよび二酸化ケイ素は、半結晶ポリマー類においてあまり好ましくはない。

粒状形態の充填剤が使用され、粉末形態が一般に適当である。適当な粒子寸法の選択は、加工および繊維径に依存する。充填剤粒子は、紡糸口金の開口を容易に通過するのに十分な程、小さい必要がある。粒子は、また、繊維の引張特性が容易に劣化しない程に小さい必要がある。一般に、粒子は、平均径約20ミクロン未満を有する必要がある、好ましくは、約0.05 ~ 約5ミクロンの範囲、最も好ましくは、約0.2 ~ 約2ミクロンの範囲を有する。細長い粒子については、長い寸法が、紡糸口金孔を通るのに適合する必要がある。したがって、細長い粒子の平均粒子長さは、約20ミクロン未満である必要がある、望ましくは、約0.05 ~ 約5ミクロンの範囲、好ましくは、約0.2 ~ 約2ミクロンの範囲である。

少ないパーセンテージの硬質充填剤が使用される。その量は、引張特性が有意

に失われることなく、切断抵抗性を高めるように選択される。繊維またはこの繊維より製造される布帛の切断抵抗性は、一般に工業的に受け入れられている試験を用いて、好ましくは、少なくとも約10%改良される。液晶ポリマー類の繊維に適用したこのような試験は、実施例3において記載し、アイソトロピックポリマー類の繊維に適用した試験は、実施例4において記載する。繊維の引張特性（靱性およびモジュラス）は、約50%以上減少してはならず、好ましくは、約25%以下減少するのがよい。最も好ましくは、引張特性に有意な変化が存在しないのがよい（すなわち、特性の減少約10%未満）。重量基準で、充填剤は、約0.05%～約20%の量存在する。体積基準で、充填剤の量は、典型的には、

約0.01%～約3%の範囲、好ましくは、約0.03%～約1.5%の範囲、さらに好ましくは、約0.05%～約1%の範囲であるが、ただし、充填剤の量は、重量基準で、約20%以下である。かくして、緻密な充填剤、例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）中のタングステン粉末については、充填剤の量は、上記体積パーセントに相当するが、重量基準で表すと、典型的には、約0.14%～約20%、好ましくは、0.42%～約20%の範囲、さらに好ましくは、約0.7%～約14%の範囲である。PETについては、タングステンが充填剤である時、約10重量%に相当する充填剤約0.7体積%で優れた性質が得られる。サーモトロピック液晶ポリマー類については、充填剤がタングステンである時、約1重量%～約2重量%に相当する充填剤約0.07体積%～約0.14体積%で優れた切断抵抗性が得られる。

本発明に従えば、充填剤入り繊維は、充填剤入り樹脂より製造される。充填剤入り樹脂は、充填剤を樹脂に添加する標準法のいずれかによって製造される。例えば、熱可塑性ポリマーについては、充填剤入り樹脂は、便宜的には、樹脂内での充填剤の均一な分布を生ずるに十分な条件下で、硬質充填剤を溶融ポリマーと混合することによって押出機内で製造される。充填剤は、ポリマーの製造の間に存在してもよく、または、繊維紡糸装置の押出機内にポリマーを供給するにつれて添加してもよく、この場合には、ブレンド工程と紡糸工程とがほぼ同時となる。本発明に従えば、いずれの寸法の繊維を使用することもできる。布帛およびヤ

ーンの製造において、繊維は、一般に、約 1 ～ 約 50 dpf の範囲のデニール、好ましくは、約 2 ～ 約 20 dpf の範囲のデニール、最も好ましくは、約 3 ～ 約 15 dpf の範囲のデニールを有する。切断抵抗性のモノフィラメントもまた硬質充填剤を含ませることによって製造することができる。モノフィラメントは、一般に、径約 0.05 ～ 約 2 mm を有する。繊維は、従来の繊維紡糸法によって製造される。好ましい方法は、熔融紡糸であるが、湿式紡糸および乾式紡糸もまた使用することができる。

切断抵抗性布帛は、従来の方法および機械を使用することによって本発明に従う充填剤入り繊維を用いて編むかまたはその他で製造することができる。このような布帛は、充填剤を含まない同ポリマーより製造される繊維を用いて製造される同布帛と比較して切断抵抗性が改良される。理想的には、切断抵抗性は、切断抵抗性を測定するための一般に工業的に受け入れられている試験を用いて測定する時に、少なくとも約 10 % 改良される。

ついで、切断抵抗性服飾品は、上記切断抵抗性布帛より製造することができる。例えば、食品加工業で使用するために設計された切断抵抗性安全手袋は、この布帛より製造することができる。このような手袋は、極めて可撓性で、かつ、容易に洗濯可能である。充填剤入り繊維は、屈曲疲労抵抗性である。保護手術手袋も、また、本発明の切断抵抗性繊維を用いて製造することができる。布帛およびモノフィラメントのその他の使用としては、トラック用のサイドカーテンおよび防水布、ソフト面を有する鞆 (soft-sided luggage)、商業的な室内装飾用品、ゴムボート等、燃料電池、コラプシブルパッケージング (collapsible packaging)、航空使用の貨物カーテン、消防用ホースの鞘、金属充填に使用される切断抵抗性エプロンおよびチャプスが挙げられる。

本明細書で記載する切断抵抗性繊維物質は、切断抵抗性布帛の充填剤なし高分子繊維を代替することもでき、手袋等は、従来の方法によって製造されて、より大きい切断抵抗性を与える。かくして、本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用する切断抵抗性布帛は、強化無機繊維、例えば、金属、ガラスまたはセラミック繊維を包含させることによってさらに強化され、本技術に従えば、従来の繊維



を使用する同布帛よりも切断抵抗性がより大きくなりさえする。このような布帛は、金属、ガラスまたはセラミック強化繊維のストランドと絡みあった本明細書で開示した充填剤入り繊維のストランドより構成される複合ヤーンから製造される。これとは別に、強化繊維は、本明細書で開示した切断抵抗性繊維によって取り囲まれた心として存在することもできる。従来の繊維と強化繊維との複合切断抵抗性ヤーンも、また、当分野の専門家には周知であり、従来の繊維の代替物として本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用するために容易に適合させることができる。

#### 実施例 1 充填剤入り LCP の製造

タングステン粉末充填溶融加工可能な LCP は、さて、以下に記載するように製造される。登録商標 VECTRA<sup>®</sup> A910 (Hoechst Celanese Corporation より) の下に

製造されている LCP (ペレット形) (95 重量%) と、タングステン粉末 (平均粒子寸法 0.5 ミクロン、5 重量%) とを温度 100℃ 以上で乾燥し、ついで、混合する。得られる混合物を Werner and Pfleiderer 28mm ZSK 押出機 (二軸スクリュウ) の振動フィーダーのホッパーに加え、振動トラフを通し、押出機に供給する。押出機のフィーダー、トラフおよびスロートは、完全な窒素流下にある。粒状のタングステンを含有する温度 305 ~ 310℃ の溶融ポリマーは、2 ストランドで押出機を出て、水浴を通る。その後、冷却したストランドは、ペレタイザーに供給され、ペレットは、#4 篩を通り、“テール(tails)” を有するペレットを除く。粒状充填剤を均一に分布させるために、充填剤入りペレットを押出機に供給し、本プロセスを繰り返す。

#### 実施例 2 充填剤入り LCP 繊維の製造および評価

さて、以下に記載するように、1 重量% のタングステン金属粉末を配合した VECTRA ポリマーより充填剤入り繊維を溶融紡糸する。チップを従来の押出機のホッパーに供給し、粒状タングステンを含有する温度約 320℃ の溶融ポリマーを押出機より出す。混合物は、計量ポンプ (ポンプ輸送速度, 38rpm; 0.584 cc/回転) に通し、ついで、紡糸口金スクリーン (15 ~ 25 ミクロン) を含む従来のフィルターパックに通し、紡糸口金 (孔数, 40; 孔径 0.00

5”；孔長さ，0.007”）に通す。得られるフィラメントは、滑剤ガイドに集束させ、引き取りロールに引き取り（2000ft/分）、これは、フィラメントを巻き取りユニットに送る。約400デニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンが得られる。充填剤は、一般に、繊維全体に均一に分布している。

タングステン0.1～2.0重量%；押出機温度310～325℃；ポンプ輸送速度12～38rpm；引き取り速度500～2000ft./分；紡糸口金孔径0.005～0.013”と変更して、熔融紡糸プロセスを繰り返し、表1に示すような種々のデニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンを得る。インストロン引っ張り試験器上で、金属充填剤入り繊維を、引っ張り特性について評価する。特性測定値の結果は、表1に示す。評価は、以下の試験記録を用いて行う：靱性については、10%の歪速度で1インチ当たり2

5撚りを有する繊維の10インチゲージ長さ；および、モジュラスについては、ASTM D885。

表 1

<u>%W</u>	<u>デニール</u>	<u>靱性(gpd)</u>	<u>モジュラス(gpd)</u>
1.0	444	7.9	523
"	333	7.4	521
"	642	7.8	507
"	778	8.7	453
0.1	678	8.9	492
0.1	1020	-	-
0.5	639	8.4	516
2.0	439	7.4	474
"	724	7.7	482
"	770	8.1	455
"	847	7.4	444
"	1020	-	-

註：“gpd”は、グラム／デニールを意味する。

表 2

	<u>破損までのサイクル</u>
0.1%W	259
0.5%W	249
1.0%W	251
2.0%W	141
ステンレススチール線	2

また、表 2 に示したように、V E C T R A ポリマーより製造されるタングステン粉末充填繊維は、耐折強さ (ASTM D-2176) について評価する。引っ張るために 1 ポンドの重量を使用する。径 0.003” のステンレススチール線もまた試験する。試料は、匹敵する重量である。表 2 に記載した各結果は、10 回の試験の平均値を示す。ステンレススチール線と比較して、タングステン充填繊維につい

ては、優れた屈曲／折り抵抗が認められる。

さらに、タングステン粉末（0.5、1.0、2.0重量%Wは、それぞれ、16.0、19.5および11.0dpfを有する）を充填したVECTRAポリマーよりのヤーンは、洗濯による靱性喪失について試験する。保護服飾品は、繰り返し洗濯しても、強度が失われないことが重要である。以下の洗浄処理法を使用する：蒸留水中0.1%濃度の洗剤（登録商標ARM & HAMMER<sup>®</sup>の下に市販されている）中、60℃で10分間洗浄する。蒸留水で40℃で10分間濯ぐ。洗浄のためには、新しい洗剤／水を使用し、濯ぎのためには、新しい蒸留水を使用する。試料は、1、3、5、10および15サイクル洗浄し、最終サイクルの後、空気乾燥する。15回の洗浄サイクルの後、靱性の損失は、観測されなかった。

また、タングステン粉末（0.5、1.0、2.0重量%Wは、それぞれ、624、406および773デニールである）充填VECTRAポリマーよりのヤーンは、漂白暴露（2.62%Chlorox、5.24%Chlorox）による靱性の損失について試験する。多孔ステンレススチールの周りを十分なヤーンで包み、示された時間（2、12および24時間）適当な溶液に浸漬する。その後、ヤーンを水道水で濯ぎ、空気乾燥する。乾燥ヤーンは、小さなスプールに巻き取り、10%の歪速度で1インチ当たり2.5撚りを有する10インチゲージ長さを使用して試験する。85%を上回る強度保持が観測される。

### 実施例 3 LCPヤーンの切断抵抗性の評価

表3に示すように構成された複合ヤーン製の手袋を調製する。高引っぱり強さのポリエチレン繊維は、Allied Corporation of New Jerseyより商標SPECTRA<sup>®</sup>の下に入手可能である。高引っぱり強さアラミド繊維は、DuPont of Wilmington, Delawareより商標KEVLAR<sup>®</sup>の下に入手可能である。

手袋は、側面をスリットアップ(split up)して、1層の布帛を試験のために取り出す。布帛は、径4インチの円形試料ホルダーで引っ張り、円の中心に2ポンドの力を加えることによってプリテンション(pre-tensioned)する。試験は、インストロン引っ張り試験器で行う。円形試料ホルダーを床に関して45°の角度で引っ張り試験器に締結する。試料ホルダーを床に垂直な方向に速度5"/分で

上昇させ、布帛を角度をなして固定（非回転）カーバイド刃に合わせ、それによって、スライシング作業をシミュレートする。布帛は、布帛の網目すじがシミュレートしたスライシング作業の方向に垂直となるように取り付ける。布帛を切断するために必要とされる力（ポンド）を引っ張り試験器によって測定する。その結果は、表3に示す。比較実施例は、C-1～C-6と表示する。

非充填品と比較した充填剤入りのLCP繊維の長所は、表3に明白に示されている。切断抵抗性の向上は、439および444デニールの充填剤入りVECTRAN M繊維（実施例3-3および3-4）を400デニールの充填剤なしVECTRON M繊維（実施例C-4）と比較する時、特に明らかである。同様の結論は、実施例3-1および3-2を実施例C-1と比較することによって到達することができる。かくして、少量、すなわち、約1重量%～約2重量%の硬質充填剤が繊維内に存在する時、LCP繊維の切断抵抗性が改良されることが容易に明らかである。これは、タングステン充填剤に対して約0.07体積%～約0.14体積%に等価である。また、充填剤入りLCP繊維の非充填高引っ張り強さポリエチレン繊維に優る優秀性を示す。VECTRAN M繊維は、また、ポリエチレン繊維よりもより耐熱性である。アラミド繊維は、漂白暴露に耐えることができず、充填剤入りVECTRAN M繊維は、繊維を使用または洗濯の間に漂白剤に暴露する時、アラミドと比較して有利である。

表 3

	心	1 次ラップ	2 次ラップ	スラッシュ(1b)
3-1	650デニール	847デニール	847デニール	
	HS PE	V/2%W	V/2%W	5.2
3-2	650デニール	778デニール	778デニール	
	HS PE	V/1%W	V/1%W	5.8
C-1	650デニール	750デニール	750デニール	
	HS PE	VECTRAN M	VECTRAN M	4.8
C-2	650デニール	1000デニール	1000デニール	
	HS PE	HS アラミド	HS アラミド	4.4
C-3	650デニール	650デニール	650デニール	
	HS PE	HS PE	HS PE	2.9
3-3	650デニール	439デニール	439デニール	
	HS PE	V/2%W	V/2%W	4.2
3-4	650デニール	444デニール	444デニール	
	HS PE	V/1%W	V/1%W	4.1
C-4	650デニール	400デニール	400デニール	
	HS PE	VECTRAN M	VECTRAN M	2.6
C-5	650デニール	400デニール	400デニール	
	HS PE	HS アラミド	HS アラミド	2.5
C-6	650デニール	375デニール	375デニール	
	HS PE	HS PE	HS PE	2.9

“HS”は、高引っ張り強さを意味する；“PE”は、ポリエチレンを意味する；“V”は、VECTRAN Mを意味する。

#### 実施例 4

タングステン粉末充填剤を含むポリ（エチレンテレフタレート）繊維を以下に記載する。タングステンは、モースの硬度値約 6.5 ～ 7.5 を有する。○ーク

ロロフェノール中で測定する時、極限粘度数約0.95を有するタイヤヤーン等級ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)は、Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jerseyよりペレットの形態で得られる。マスターバッチは、二軸スクリーユ押出機内で、重量基準で10%のタングステン粉末とポリマーとをブレンドすることによって製造される。タングステンは、平均粒子寸法約1ミクロンを有する。ポリマーペレットとタングステンとは、ブレンド前に、ともに乾燥させられる。マスターバッチは、二軸スクリーユ押出機内で追加のPETをブレンドし、重量基準で、1%~4%のタングステンを有するブレンドを生成させる。試料は、最初に、熔融ブレンドをフィルターパックに通し、ついで、紡糸口金に通すことによって熔融紡糸される。ヤーンは、続いて、90℃の加熱されたフィードローラに引き取られ、ついで、加熱したシュー上で延伸され、最後に、225℃で2%緩和に賦される。ヤーンは、性質を試験するために撚られる。そのデータは、表4に要約する。10%タングステン充填された繊維の1つは、充填剤が濾去されないことを確かめるためにタングステンについて分析される。繊維の分析は、繊維中に約8.9重量%のタングステンがあることを示す。

引張特性：靱性、伸びおよびモジュラスは、ASTM試験法D-3822を使用して測定される。

切断抵抗性：切断抵抗性を試験するためには、まず繊維を編んで布帛とする。布帛のヤーンの面密度は、オンス/平方ヤード(表4および5中のOSY)で測定される。ついで、布帛の切断抵抗性は、Ashland Cut Performance Protection(“CPP”)試験を用いて測定される。この試験は、TRI/Environmental, Inc., 9063 Bee Cave Road, Austin, Texas 78733-6201で行われた。試験において、布帛試料は、マンドレルの平坦面に置かれる。負荷重量を変えて安全カミソリの刃を布帛が完全に切れるまで布帛を横切らせて引く一連の試験を行う。刃が完全に布を切るまで安全カミソリの刃が布を横切って移動する距離を測定する。安全カミソリの刃が布帛を切断する点は、マンドレルと安全カミソリの刃との間で電氣的な

接触がなされる点である。切断するために必要とされる距離は、安全カミソリの

刃の負荷の関数としてグラフにプロットされる。データは、測定され、約0.3インチ～約1.8インチで変化する切断距離に対してプロットされる。得られるプロットは、ほぼ直線である。プロット上の点を通る理想的な直線が引くかまたは計算され、布を横切って1インチ移動した後の布を切断するのに必要とされる重量をプロットから求めるかまたは回帰分析によって計算する。布を横切る刃の1インチ移動後切断するために必要とされる重量の内挿値は、カット・プロテクション・パフォーマンスについての略号である“CPP”として表4および5に示す。最後に、種々の厚さの布試料についてのデータを比較するために、CPP値を布の厚さ(OSY)で割り、布の厚さの変化を補償する。この値は、表4および5において、CPP/OSYとして示す。タングステン充填剤入りPET繊維についての切断抵抗性データは、表4に示す。

#### 実施例 5

これら実験において、PET繊維試料は、アルミナ粉末を充填され、アルミナ粉末は、研磨摩耗剤として商標MICROPOLISH<sup>®</sup> IIの下に市販されている。平均粒子寸法約0.05ミクロンと約1.0ミクロンとを有する2つの異なるアルミナ粉末を使用する。この両者とも、Buehler, Ltd., Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044より解凝集粉末として得られる。0.05ミクロンのアルミナは、立方晶系構造とモースの硬度値8とを有する $\gamma$ -アルミナである。1.0ミクロンの物質は、六方晶系構造とモースの硬度値9とを有する $\alpha$ -アルミナである。2つのアルミナ粉末は、実施例4に記載したと同様の方法を使用して、PETとブレンドされ、アルミナレベル約0.21重量%、0.86重量%、1.9重量%および2.1重量%を含有する充填剤入りPET試料を生成する。繊維の特性と切断抵抗性との測定は、実施例4におけると同様の方法を使用してなされる。そのデータは、表5に示す。

表4および5のデータは、使用した充填剤の全てのレベルで少なくとも約1.0～20%の切断抵抗性の改良が存在することを示す。両セットのデータとも、体積基準で、繊維中に約0.07%～約0.7%レベルの充填剤を含む。繊維の特性は、粒子のこれら量および寸法を有し、有意に低下しないようである。



本発明の上記実施態様は、単なる例であり、当業者であれば、変更変形が可能であろう。したがって、本発明は、本明細書に開示された実施態様に限定されるべきものではない。

表4 タングステンを充填したPETの切断抵抗性

No.	%タングステン		粒子寸法					
	重量	体積	ミクロン	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
対照1	-	-	-	3.1	6.8/6.7/124	421	7.1	59
対照2	-	-	-	5.0	-	384	6.8	56
対照3	-	-	-	5.0	-	589	13.0	45
4-1	1%	0.07%	1ミクロン	6.0	6.3/9.0/128	540	9.1	59
4-2	1%	0.07%	1ミクロン	5.6		565	7.3	77
4-3	4%	0.29%	1ミクロン	6.0	7.2/11.6/109	643	7.0	92
4-4	4%	0.29%	1ミクロン	5.9	7.0/12.5/100	620	7.3	85
4-5	10%	0.72%	1ミクロン	11.6	6.3/10.0/123	697	7.5	93
4-6	10%	0.72%	1ミクロン	7.4	4.1/22.9/75	759	8.5	90
4-7	10%	0.72%	1ミクロン	6.0	-	670	7.6	89

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した靱性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gp d)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス/平方ヤード

表5 アルミナを充填したPETの切断抵抗性

No.	%アルミナ 重量 体積		粒子寸法 ミクロン	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
5-1	0.21%	0.07%	1ミクロン	11.4	6.7/10.3/112	547	7.2	76
5-2	0.21%	0.07%	1ミクロン	5.6	7.4/12.4/104	463	7.5	62
5-3	0.86%	0.30%	0.05ミクロン	5.6	7.4/14.0/110	501	7.3	69
5-4	0.86%	0.30%	0.05ミクロン	5.7	6.9/12.8/110	497	6.7	73
5-5	1.9%	0.67%	1ミクロン	11.8	5.8/12.0/108	683	8.2	83
5-6	1.9%	0.67%	1ミクロン	5.6	7.4/10.9/108	478	6.7	71
5-7	2.1%	0.74%	0.05ミクロン	5.4	6.6/11.6/117	496	6.7	74
5-8	2.1%	0.74%	0.05ミクロン	5.9	5.4/12.8/100	431	6.2	69

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した靱性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gp d)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス/平方ヤード

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年6月14日

【補正内容】

本発明の重要な態様は、可撓性、屈曲疲労抵抗性および切断抵抗性の繊維が切断抵抗性を付与する硬質物質を充填された適当なポリマーより製造されることを発見したことである。物質は、金属、例えば、元素状の金属または金属合金であってもよく、あるいは、非金属であってもよい。一般に、モースの硬度値約3以上を有する充填剤であれば、いずれを使用してもよい。特に適当な充填剤は、モースの硬度値約4より大を有し、好ましくは、約5より大を有する。鉄、スチール、タングステンおよびニッケルが金属および金属合金の代表例であり、タングステンは、モースの値約6.5～7.5の範囲を有し、好ましい。非金属物質もまた有用である。これらとしては、金属酸化物類、例えば、酸化アルミニウム、金属カーバイド類、例えば、タングステンカーバイド、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリンド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、および、金属ボライド類が挙げられるが、これらに限定するものではない。その他のセラミック物質もまた使用することができる。二酸化チタンおよび二酸化ケイ素は、半結晶ポリマー類においてあまり好ましくはない。

粒状形態の充填剤が使用され、粉末形態が一般に適当である。適当な粒子寸法の選択は、加工および繊維径に依存する。充填剤粒子は、紡糸口金の開口を容易に通過するのに十分な程、小さい必要がある。粒子は、また、繊維の引張特性が容易に劣化しない程に小さい必要がある。一般に、粒子は、平均径約20 $\mu\text{m}$ 未満を有する必要がある、好ましくは、約0.05～約5 $\mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは、約0.2～約2 $\mu\text{m}$ の範囲を有する。細長い粒子については、長い寸法が、紡糸口金孔を通るのに適合する必要がある。したがって、細長い粒子の平均粒子長さは、約20 $\mu\text{m}$ 未満である必要がある、望ましくは、約0.05～約5 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、約0.2～約2 $\mu\text{m}$ の範囲である。

少ないパーセンテージの硬質充填剤が使用される。その量は、引張特性が有意に失われることなく、切断抵抗性を高めるように選択される。繊維またはこの繊

維より製造される布帛の切断抵抗性は、一般に工業的に受け入れられている試験を用いて、好ましくは、少なくとも約 10 % 改良される。液晶ポリマー類の繊維に適用したこのような試験は、実施例 3 において記載し、アイソトロピックポリマー類の繊維に適用した試験は、実施例 4 において記載する。繊維の引張特性（靱性およびモジュラス）は、約 50 % 以上減少してはならず、好ましくは、約 25 % 以下減少するのがよい。最も好ましくは、引張特性に有意な変化が存在しないのがよい（すなわち、特性の減少約 10 % 未満）。重量基準で、充填剤は、約 0.05 % ~ 約 20 % の量存在する。体積基準で、充填剤の量は、典型的には、約 0.01 % ~ 約 3 % の範囲、好ましくは、約 0.03 % ~ 約 1.5 % の範囲、さらに好ましくは、約 0.05 % ~ 約 1 % の範囲であるが、ただし、充填剤の量は、重量基準で、約 20 % 以下である。かくして、緻密な充填剤、例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）中のタングステン粉末については、充填剤の量は、上記体積パーセントに相当するが、重量基準で表すと、典型的には、約 0.14 % ~ 約 20 %、好ましくは、0.42 % ~ 約 20 % の範囲、さらに好ましくは、約 0.7 % ~ 約 14 % の範囲である。PET については、タングステンが充填剤である時、約 10 重量 % に相当する充填剤約 0.7 体積 % で優れた性質が得られる。サーモトロピック液晶ポリマー類については、充填剤がタングステンである時、約 1 重量 % ~ 約 2 重量 % に相当する充填剤約 0.07 体積 % ~ 約 0.14 体積 % で優れた切断抵抗性が得られる。

本発明に従えば、充填剤入り繊維は、充填剤入り樹脂より製造される。充填剤入り樹脂は、充填剤を樹脂に添加する標準法のいずれかによって製造される。例えば、熱可塑性ポリマーについては、充填剤入り樹脂は、便宜的には、樹脂内での充填剤の均一な分布を生ずるに十分な条件下で、硬質充填剤を溶融ポリマーと混合することによって押出機内で製造される。充填剤は、ポリマーの製造の間に存在してもよく、または、繊維紡糸装置の押出機内にポリマーを供給するにつれて添加してもよく、この場合には、ブレンド工程と紡糸工程とがほぼ同時となる。本発明に従えば、いずれの寸法の繊維を使用することもできる。布帛およびヤーンの製造において、繊維は、一般に、約 0.011 ~ 約 0.55 dtex の範囲の

デニール、好ましくは、約0.022～約0.22dtexの範囲のデニール、最も好ましくは、約0.033～約0.165dtexの範囲のデニールを有する。切断抵抗性のモノフィラメントもまた硬質充填剤を含ませることによって製造することができる。モノフィラメントは、一般に、径約0.05～約2mmを有する。繊維は、従来の繊維紡糸法によって製造される。好ましい方法は、熔融紡糸であるが、湿式紡糸および乾式紡糸もまた使用することができる。

切断抵抗性布帛は、従来の方法および機械を使用することによって本発明に従う充填剤入り繊維を用いて編むかまたはその他で製造することができる。このような布帛は、充填剤を含まない同ポリマーより製造される繊維を用いて製造される同布帛と比較して切断抵抗性が改良される。理想的には、切断抵抗性は、切断抵抗性を測定するための一般に工業的に受け入れられている試験を用いて測定する時に、少なくとも約10%改良される。

ついで、切断抵抗性服飾品は、上記切断抵抗性布帛より製造することができる。例えば、食品加工業で使用するために設計された切断抵抗性安全手袋は、この布帛より製造することができる。このような手袋は、極めて可撓性で、かつ、容易

に洗濯可能である。充填剤入り繊維は、屈曲疲労抵抗性である。保護手術手袋も、また、本発明の切断抵抗性繊維を用いて製造することができる。布帛およびモノフィラメントのその他の使用としては、トラック用のサイドカーテンおよび防水布、ソフト面を有する鞆(soft-sided luggage)、商業的な室内装飾用品、ゴムボート等、燃料電池、コラプシブルパッケージング(collapsible packaging)、航空使用の貨物カーテン、消防用ホースの鞘、金属充填に使用される切断抵抗性エプロンおよびチャプスが挙げられる。

本明細書で記載する切断抵抗性繊維物質は、切断抵抗性布帛の充填剤なし高分子繊維を代替することもでき、手袋等は、従来の方法によって製造されて、より大きい切断抵抗性を与える。かくして、本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用する切断抵抗性布帛は、強化無機繊維、例えば、金属、ガラスまたはセラミック繊維を包含させることによってさらに強化され、本技術に従えば、従来の繊維

を使用する同布帛よりも切断抵抗性がより大きくなりさえする。このような布帛は、金属、ガラスまたはセラミック強化繊維のストランドと絡みあった本明細書で開示した充填剤入り繊維のストランドより構成される複合ヤーンから製造される。これとは別に、強化繊維は、本明細書で開示した切断抵抗性繊維によって取り囲まれた心として存在することもできる。従来の繊維と強化繊維との複合切断抵抗性ヤーンも、また、当分野の専門家には周知であり、従来の繊維の代替物として本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用するために容易に適合させることができる。

#### 実施例 1 充填剤入り LCP の製造

タングステン粉末充填熔融加工可能な LCP は、さて、以下に記載するように製造される。登録商標 VECTRA<sup>®</sup> A910 (Hoechst Celanese Corporation より) の下に製造されている LCP (ペレット形) (95 重量%) と、タングステン粉末 (平均粒子寸法 0.5  $\mu\text{m}$ 、5 重量%) とを温度 100℃ 以上で乾燥し、ついで、混合する。得られる混合物を Werner and Pfleiderer 28mm ZSK 押出機 (二軸スクリュウ) の振動フィーダーのホッパーに加え、振動トラフを通し、押出機に供給する。押出機のフィーダー、トラフおよびスロートは、完全な窒素流下にある。粒状のタングステンを含有する温度 305 ~ 310℃ の熔融ポリマーは、2 ストランド

で押出機を出て、水浴を通る。その後、冷却したストランドは、ペレタイザーに供給され、ペレットは、#4 篩を通り、“テール(tails)”を有するペレットを除く。粒状充填剤を均一に分布させるために、充填剤入りペレットを押出機に供給し、本プロセスを繰り返す。

#### 実施例 2 充填剤入り LCP 繊維の製造および評価

さて、以下に記載するように、1 重量% のタングステン金属粉末を配合した VECTRA ポリマーより充填剤入り繊維を熔融紡糸する。チップを従来の押出機のホッパーに供給し、粒状タングステンを含有する温度約 320℃ の熔融ポリマーを押出機より出す。混合物は、計量ポンプ (ポンプ輸送速度, 38 rpm; 0.584 cc/回転) に通し、ついで、紡糸口金スクリーン (15 ~ 25  $\mu\text{m}$ ) を含む

従来のフィルターパックに通し、紡糸口金（孔数，40；孔径0.005”；孔長さ，0.007”）に通す。得られるフィラメントは、滑剤ガイドに集束させ、引き取りロールに引き取り（2000ft/分）、これは、フィラメントを巻き取りユニットに送る。約400デニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンが得られる。充填剤は、一般に、繊維全体に均一に分布している。

タングステン0.1～2.0重量%；押出機温度310～325℃；ポンプ輸送速度12～38rpm；引き取り速度500～2000ft./分；紡糸口金孔径0.005～0.013”と変更して、熔融紡糸プロセスを繰り返し、表1に示すような種々のデニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンを得る。インストロン引っ張り試験器上で、金属充填剤入り繊維を、引っ張り特性について評価する。特性測定値の結果は、表1に示す。評価は、以下の試験記録を用いて行う：靱性については、10%の歪速度で1インチ当たり2.5撚りを有する繊維の10インチゲージ長さ；および、モジュラスについては、ASTM D885。

#### 実施例 4

タングステン粉末充填剤を含むポリ（エチレンテレフタレート）繊維を以下に記載する。タングステンは、モースの硬度値約6.5～7.5を有する。オークロロフェノール中で測定する時、極限粘度数約0.95を有するタイヤヤーン等級ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）はHoechst Celanese Corporation，Somerville, New Jerseyよりペレットの形態で得られる。マスターバッチは、二軸スクリュウ押出機内で、重量基準で10%のタングステン粉末とポリマーとをブレンドすることによって製造される。タングステンは、平均粒子寸法約1μmを有する。ポリマーペレットとタングステンとは、ブレンド前に、ともに乾燥させられる。マスターバッチは、二軸スクリュウ押出機内で追加のPETをブレンドし、重量基準で、1%～4%のタングステンを有するブレンドを生成させる。試料は、最初に、熔融ブレンドをフィルターパックに通し、ついで、紡糸口金に通すことによって熔融紡糸される。ヤーンは、続いて、90℃の加熱されたフ

ィードローラに引き取られ、ついで、加熱したシュー上で延伸され、最後に、25℃で2%緩和に賦される。ヤーンは、性質を試験するために燃られる。そのデータは、表4に要約する。10%タングステン充填された繊維の1つは、充填剤が濾去されないことを確かめるためにタングステンについて分析される。繊維の分析は、繊維中に約8.9重量%のタングステンがあることを示す。

引張特性：靱性、伸びおよびモジュラスは、ASTM試験法D-3822を使用して測定される。

切断抵抗性：切断抵抗性を試験するためには、まず繊維を編んで布帛とする。布帛のヤーンの面密度は、オンス/平方ヤード（表4および5中のOSY）で測定される。ついで、布帛の切断抵抗性は、Ashland Cut Performance Protection（“CPP”）試験を用いて測定される。この試験は、TRI/Environmetal, Inc., 9063

Bee Cave Road, Austin, Texas 78733-6201で行われた。試験において、布帛試料は、マンドレルの平坦面に置かれる。負荷重量を変えて安全カミソリの刃を布帛が完全に切れるまで布帛を横切らせて引く一連の試験を行う。刃が完全に布を切るまで安全カミソリの刃が布を横切って移動する距離を測定する。安全カミソリの刃が布帛を切断する点は、マンドレルと安全カミソリの刃との間で電氣的な接触がなされる点である。切断するために必要とされる距離は、安全カミソリの刃の負荷の関数としてグラフにプロットされる。データは、測定され、約0.3インチ～約1.8インチで変化する切断距離に対してプロットされる。得られるプロットは、ほぼ直線である。プロット上の点を通る理想的な直線が引くかまたは計算され、布を横切って1インチ移動した後の布を切断するのに必要とされる重量をプロットから求めるかまたは回帰分析によって計算する。布を横切る刃の1インチ移動後切断するために必要とされる重量の内挿値は、カット・プロテクション・パフォーマンスについての略号である“CPP”として表4および5に示す。最後に、種々の厚さの布試料についてのデータを比較するために、CPP値を布の厚さ（OSY）で割り、布の厚さの変化を補償する。この値は、表4および5において、CPP/OSYとして示す。タングステン充填剤入りPET織



維についての切断抵抗性データは、表4に示す。

#### 実施例 5

これら実験において、PET繊維試料は、アルミナ粉末を充填され、アルミナ粉末は、研磨摩耗剤として商標MICROPOLISH<sup>®</sup> IIの下に市販されている。平均粒子寸法約0.05  $\mu\text{m}$ と約1.0  $\mu\text{m}$ とを有する2つの異なるアルミナ粉末を使用する。この両者とも、Buehler, Ltd., Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044より解凝集粉末として得られる。0.05  $\mu\text{m}$ のアルミナは、立方晶系構造とモースの硬度値8とを有する $\gamma$ -アルミナである。1.0  $\mu\text{m}$ の物質は、六方晶系構造とモースの硬度値9とを有する $\alpha$ -アルミナである。2つのアルミナ粉末は、実施例4に記載したと同様の方法を使用して、PETとブレンドされ、アルミナレベル約0.21重量%、0.86重量%、1.9重量%および2.1重量%を含有する充填剤入りPET試料を生成する。繊維の特性と切断抵抗性との測定は、実施例4におけると同様の方法を使用してなされる。そのデータは、表5に示す。

表4および5のデータは、使用した充填剤の全てのレベルで少なくとも約10~20%の切断抵抗性の改良が存在することを示す。両セットのデータとも、体積基準で、繊維中に約0.07%~約0.7%レベルの充填剤を含む。繊維の特性は、粒子のこれら量および寸法を有し、有意に低下しないようである。

本発明の上記実施態様は、単なる例であり、当業者であれば、変更変形が可能であろう。したがって、本発明は、本明細書に開示された実施態様に限定されるべきものではない。

表 4 タングステンを充填した P E T の切断抵抗性

No.	%タングステン		粒子寸法 $\mu\text{m}$	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
	重量	体積						
対照 1	-	-	-	3.1	6.8/6.7/124	421	7.1	59
対照 2	-	-	-	5.0	-	384	6.8	56
対照 3	-	-	-	5.0	-	589	13.0	45
4-1	1%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	6.0	6.3/9.0/128	540	9.1	59
4-2	1%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	5.6		565	7.3	77
4-3	4%	0.29%	1 $\mu\text{m}$	6.0	7.2/11.6/109	643	7.0	92
4-4	4%	0.29%	1 $\mu\text{m}$	5.9	7.0/12.5/100	620	7.3	85
4-5	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	11.6	6.3/10.0/123	697	7.5	93
4-6	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	7.4	4.1/22.9/75	759	8.5	90
4-7	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	6.0	-	670	7.6	89

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した靱性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gp d)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス/平方ヤード

表5 アルミナを充填したPETの切断抵抗性

No.	%アルミナ 重量 体積		粒子寸法 $\mu\text{m}$	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
5-1	0.21%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	11.4	6.7/10.3/112	547	7.2	76
5-2	0.21%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	5.6	7.4/12.4/104	463	7.5	62
5-3	0.86%	0.30%	0.05 $\mu\text{m}$	5.6	7.4/14.0/110	501	7.3	69
5-4	0.86%	0.30%	0.05 $\mu\text{m}$	5.7	6.9/12.8/110	497	6.7	73
5-5	1.9%	0.67%	1 $\mu\text{m}$	11.8	5.8/12.0/108	683	8.2	83
5-6	1.9%	0.67%	1 $\mu\text{m}$	5.6	7.4/10.9/108	478	6.7	71
5-7	2.1%	0.74%	0.05 $\mu\text{m}$	5.4	6.6/11.6/117	496	6.7	74
5-8	2.1%	0.74%	0.05 $\mu\text{m}$	5.9	5.4/12.8/100	431	6.2	69

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した靱性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gp d)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス/平方ヤード

## 請求の範囲

1. 繊維形成ポリマーと、繊維に均一に分布した硬質充填剤とを含み、前記充填剤が、モースの硬度値約3より大を有し、前記充填剤が、約0.05重量%～約20重量%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約20 $\mu\text{m}$ 以下を有する粉末、平均長さ約20 $\mu\text{m}$ 以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択され、前記充填剤が、アシュランド切断保護性能試験によって測定し、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約10%前記繊維の切断抵抗性を増大するのに十分な量含まれている切断抵抗性繊維。
2. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.01体積%の量存在するが、約3体積%以下の量存在し、前記繊維の切断抵抗性が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約20%改良されている、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

3. 前記硬質充填剤が、モースの硬度値約5より大を有する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

5. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.03体積%の量存在するが、約1.5体積%以下の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性布帛。

6. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.05体積%の量存在するが、約1体積%以下の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性布帛。

8. 前記硬質充填剤が、平均径約0.05～約5 $\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約0.05～約5 $\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

9. 前記硬質充填剤が、平均径約0.2～約2 $\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約0.2～約2 $\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

13. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

14. 前記硬質充填剤が、鉄、ニッケル、ステンレススチール、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第13項に記載の切断抵抗性繊維。

15. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

16. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

17. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれ

か1項に記載の切断抵抗性繊維。

18. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

19. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸からなる群より選択されるモノマー類より誘導される1種以上のモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

23. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

25. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタングステンであり、

前記ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第8項に記載の切断抵抗性繊維。

27. 前記硬質充填剤が、アルミナであり、前記ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第8項に記載の切断抵抗性繊維。

28. 前記繊維形成ポリマーが、熔融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

29. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリ

アミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される溶融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 8 項、第 13 項、第 14 項または第 15 項のいずれか 1 項に記載の切断抵抗性繊維。

30. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6 およびナイロン-66 からなる群より選択される半結晶ポリマーである、請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 8 項、第 13 項、第 14 項または第 15 項のいずれか 1 項に記載の切断抵抗性繊維。

33. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第 30 項に記載の切断抵抗性繊維。

35. 前記硬質充填剤が、約 10 重量%の量のタングステンであり、前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 8 項に記載の切断抵抗性繊維。

37. 前記硬質充填剤が、アルミナであり、前記ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 8 項に記載の切断

抵抗性繊維。

38. 前記繊維が、約 0.011 ~ 約 0.55 dtex の範囲のデニールを有する、請求の範囲第 2 項または第 8 項に記載の切断抵抗性繊維。

39. 前記繊維が、モノフィラメントである、請求の範囲第 2 項または第 8 項に記載の切断抵抗性繊維。

40. 請求の範囲第 2 項または第 8 項に記載の切断抵抗性繊維と、強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

41. 前記強化無機繊維が、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される、請求の範囲第 40 項に記載の複合ヤーン。

43. 切断抵抗性の布帛を製造する方法であって、

(a) 繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約 3 より大を有し、平均径約 20

$\mu\text{m}$ 以下を有する粉末、平均長さ約 $20\mu\text{m}$ 以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約 $0.05$ 重量%～約 $20$ 重量%との均一なブレンドを調製し；

(b) 前記均一なブレンドを繊維またはヤーンに紡糸し；

(c) アシュランド切断保護性能試験によって測定し、前記硬質充填剤を含まない前記繊維形成ポリマーより製造した同布帛と比較して、少なくとも約 $10\%$ 切断抵抗性が増大し、場合によっては、他の熱可塑性繊維またはセラミック、金属およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維を含む布帛に、前記繊維またはヤーンを2次加工する；

各工程を含む方法。

44. 前記均一なブレンドが、平均径約 $0.05\mu\text{m}$ ～約 $5\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約 $0.05\mu\text{m}$ ～約 $5\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤少なくとも約 $0.01$ 体積%で、約 $3$ 体積%以下を含み、前記布帛の切断抵抗性が、前記充填剤を含まないで製造された繊維と比較して少なくとも約 $20\%$ 増大されている、請求の範囲第43項に記載の方法。

45. 前記均一なブレンドが、平均径約 $0.2\mu\text{m}$ ～約 $2\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約 $0.2\mu\text{m}$ ～約 $2\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それら

の混合物からなる群より選択される硬質充填剤少なくとも約 $0.03$ 体積%で、約 $1.5$ 体積%以下を含む、請求の範囲第44項に記載の方法。

46. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

47. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

48. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

49. 前記繊維形成ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒド

ロキシ安息香酸とから誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

50. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第49項に記載の方法。

51. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、タングステンおよびニッケルからなる群より選択される、請求の範囲第50項に記載の方法。

52. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタングステンである、請求の範囲第51項に記載の方法。

53. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第49項に記載の方法。

54. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリアミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される熔融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

55. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンス

ルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される熔融加工可能な半結晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

56. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第55項に記載の方法。

57. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第56項に記載の方法。

58. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第57項に記載の方法。



59. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第56項に記載の方法。

60. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第59項に記載の方法。

61. 請求の範囲第43項、第44項、第52項または第60項のいずれか1項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

64. 請求の範囲第1項、第2項、第8項、第25項または第37項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維を含むヤーン。

65. 請求の範囲第64項に記載のヤーンを含む切断抵抗性安全手袋。

## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No. PCT/US 95/05778	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 D01F1/10 D01F6/84 D01F6/62 D01F6/60 C08K3/08 C08K3/22 A41D13/10 A41D31/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D01F C08K A41D	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
P, X	EP, A, 0 599 231 (HOECHST CELANESE CORP) 1 June 1994  see the whole document ---
X	EP, A, 0 376 323 (KAWASAKI STEEL CO) 4 July 1990  see the whole document ---
	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 August 1995	17 -08- 1995
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No.  
 PCT/US 95/05778

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 179 912 (WU CHUAN-CHIN) 19 January 1993  see column 3, line 27 - column 4, line 21; claims ---	1-15, 18-22, 24,26, 27, 43-45, 48,50, 51,53, 61,62
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018 no. 163 (C-1181) 18 March 1994 & JP,A,05 331299 (TEIJIN LTD) 14 December 1993,  see abstract ---	1-12,15, 29,30, 32,33, 36,37, 43-45, 54-56, 59,60,63
P,A	WO,A,94 11549 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 May 1994 see the whole document ---	16,17, 46,47
A	US,A,4 912 781 (ROBINS STEVEN D ET AL) 3 April 1990 see the whole document -----	40-42

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/US 95/05778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0599231	01-06-94	JP-A- 6207316	26-07-94
EP-A-0376323	04-07-90	CA-A- 2006761	29-06-90
		JP-A- 2276819	13-11-90
		KR-B- 9403760	30-04-94
		KR-B- 9303761	30-04-94
		US-A- 5049295	17-09-91
US-A-5179912	19-01-93	NONE	
WO-A-9411549	26-05-94	US-A- 5319013	07-06-94
		AU-B- 5591794	08-06-94
		CN-A- 1094101	26-10-94
		US-A- 5389326	14-02-95
US-A-4912781	03-04-90	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI	
D 0 1 F 6/92	3 0 1	D 0 1 F 6/92	3 0 1 Q
D 0 2 G 3/00		D 0 2 G 3/00	
// C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
77/00		77/00	
81/02		81/02	
101/00		101/00	

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG), AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, C Z, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, T J, TT, UA, UZ, VN

(72) 発明者 ギルバーグーラフォース, ガニラ・イー  
 アメリカ合衆国ジョージア州30076, ロス  
 ウェル, ミスティ・モーニング・レーン  
 2715

(72) 発明者 クリア, ウィリアム・エフ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08889,  
 ホワイトハウス・ステーション, コノヴァ  
 ー・ドライブ 10